

(19)



(11)

**EP 3 183 301 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**16.09.2020 Patentblatt 2020/38**

(51) Int Cl.:  
**C09C 1/36 (2006.01) C09C 3/06 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **15745151.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2015/001537**

(22) Anmeldetag: **24.07.2015**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2016/026548 (25.02.2016 Gazette 2016/08)**

**(54) VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENBESCHICHTUNG VON ANORGANISCHEN PARTIKELN MIT SILICIUMDIOXID UND MINDESTENS EINER WEITEREN ANORGANISCHEN VERBINDUNG**

METHOD FOR COATING THE SURFACE OF INORGANIC PARTICLES WITH SILICON DIOXIDE AND AT LEAST ONE OTHER INORGANIC COMPOUND

PROCÉDÉ DE REVÊTEMENT DE SURFACE DE PARTICULES ANORGANIQUES À L'AIDE D'OXYDE DE SILICIUM ET AU MOINS D'UNE AUTRE LIAISON ANORGANIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

- **FIDALGO-ESTEVEZ, Jud-Reginauld**  
**52080 Aachen (DE)**
- **FRAHM, Heiko**  
**51375 Leverkusen (DE)**
- **BLUEMEL, Siegfried**  
**40883 Ratingen-Eggerscheid (DE)**

(30) Priorität: **18.08.2014 EP 14002863**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**28.06.2017 Patentblatt 2017/26**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A1- 2 540 672 WO-A1-2006/012950**  
**GB-A- 969 352 JP-A- 2008 081 578**  
**US-A- 3 650 793**

(73) Patentinhaber: **Kronos International, Inc.**  
**51373 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **BEYER, Norbert**  
**50226 Frechen (DE)**

- **DATABASE WPI Week 200381 Thomson Scientific, London, GB; AN 2003-868775 XP002735079, & JP 2003 212722 A (POLA CHEM IND INC) 30. Juli 2003 (2003-07-30)**

**EP 3 183 301 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**Gebiet der Erfindung

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbeschichtung von anorganischen Partikeln, insbesondere von Titandioxidpigment-Partikeln mit einer dichten Siliciumdioxid-Hülle und mindestens einer weiteren anorganischen Verbindung, insbesondere mit Aluminiumoxid.

Technologischer Hintergrund der Erfindung

10 **[0002]** Anorganische Partikel, insbesondere anorganische Pigmentpartikel werden vielfach oberflächenbehandelt, um bestimmte Eigenschaften zu verändern, beispielsweise Oberflächenladung, Dispergiereigenschaften, Säure- oder Lichtbeständigkeit. Insbesondere Titandioxid ist wegen seines hohen Lichtbrechungsindex ein hochwertiges und in vielen Bereichen eingesetztes Pigment wie z.B. in Beschichtungen, Kunststoffen oder Fasern und Papier. Allerdings ist Titan-  
15 dioxid photoaktiv, d.h. durch die Einwirkung von ultravioletten Strahlen entstehen über Elektron-Loch-Paare freie Radikale an der Oberfläche, die mit den in der umgebenden Matrix vorhandenen Stoffen Reaktionen eingehen können, was zur Zerstörung dieser Matrix führen kann.

**[0003]** Ein üblicher Weg, um die Photoaktivität der Titandioxidpartikel zu verringern d.h. die photochemische Stabilität zu erhöhen, ist die Umhüllung der Partikel mit einer möglichst dichten amorphen Siliciumdioxid-Schicht, einer sogenannten "dense skin", die verhindern soll, dass sich freie Radikale an der Oberfläche bilden. Allerdings ist ebenfalls  
20 bekannt, dass die dichte SiO<sub>2</sub>-Hülle Aufhellvermögen (TS), Glanz und Dispergierbarkeit der Pigmentpartikel beeinträchtigt. Üblicherweise werden die Pigmentpartikel deswegen nach Aufbringen der dichten SiO<sub>2</sub>-Hülle mit Aluminiumoxid behandelt. Die Dokumente WO 2006/012950 A1 und GB 969 352 A beschreiben wetterstabile Titandioxidpigmente, die zunächst mit einer SiO<sub>2</sub>- und anschließend einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hülle *in situ* versehen werden, bevor diese getrocknet werden

25 **[0004]** Um die Kreidungsstabilität zu erhöhen, schlägt das Dokument US 3,650,793 mit einer Ausführungsform vor, zunächst das Titandioxidpigment mit ZnO zu beschichten und das so erhaltene Pigment anschließend mit Wärme zu behandeln, um dann *in situ* eine SiO<sub>2</sub>- und eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht aufzubringen.

**[0005]** Das Dokument JP 20020005513 beschreibt eine Titandioxid-Glimmer-Pigment für kosmetische Anwendungen, das in einem ersten Schritt mit AlCl<sub>3</sub> und Urea behandelt wird und in einem darauffolgendem Schritt mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtet  
30 wird.

**[0006]** Weiterhin sind aus dem Stand der Technik verschiedene Verfahren bekannt, um die Oberflächenbehandlung mit dichter Siliciumdioxid-Hülle und Aluminiumoxid weiter zu optimieren. Beispielsweise offenbart DE 1 467 492 ein Verfahren zur Verbesserung von sowohl Aufhellvermögen wie Glanz als auch photochemischer Stabilität von Titanoxid, bei dem die Pigmentpartikel zweifach mit SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oberflächenbeschichtet werden und abschließend einer Wär-  
35 mebehandlung bei 700°C unterzogen werden.

**[0007]** Es wird allgemein angenommen, dass die Verbesserung von Aufhellvermögen, Glanz und Dispergierbarkeit von mit dichter SiO<sub>2</sub>-Hülle und anschließende Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Behandlung versehenen Pigmenten durch veränderte Oberflächeneigenschaften - Zetapotential bzw. isoelektrischer Punkt (IEP) - verursacht wird. Bekanntermaßen liegt der isoelektrische Punkt bei Aluminiumoxidoberflächen bei einem pH-Wert von etwa 9 im Gegensatz zu Siliciumdioxidoberflächen, deren isoelektrischer Punkt bei einem pH-Wert von etwa 2 liegt. Oberflächenanalytische Untersuchungen zeigen jedoch,  
40 dass die bekannten Verfahren zur sequentiellen Fällung einer inneren dichten SiO<sub>2</sub>-Schicht und einer äußeren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht keine klar getrennten separaten Schichten erzeugen. Vielmehr wird Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in die SiO<sub>2</sub>-Schicht eingebaut, so dass sich eine Mischschicht aus SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildet. Dieser Befund wird unterstützt durch Messergebnisse des Zetapotentials bzw. des isoelektrischen Punkts der Partikel. Der isoelektrische Punkt von Pigmentoberflächen, die mit  
45 einer dichten SiO<sub>2</sub>-Hülle versehen und anschließend mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> behandelt wurden, liegt üblicherweise bei einem pH-Wert von deutlich unter 9.

**[0008]** Es besteht somit Bedarf für ein Verfahren, mit Hilfe dessen separate Schichten von anorganischen Verbindungen auf die Oberfläche anorganischer Partikel, die eine dichte SiO<sub>2</sub>-Hülle aufweisen, aufgebracht werden können.

Figuren**[0009]**

Figur 1: EDX-Linienscan für eine Probe gemäß Vergleichsbeispiel.

55 Figur 2: EDX-Linienscan für eine Probe gemäß Beispiel 4.

Aufgabenstellung und Kurzbeschreibung der Erfindung

**[0010]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit Hilfe dessen die Oberfläche von anorganischen Partikeln mit einer separaten, dichten Siliciumdioxidschicht und mit mindestens einer weiteren separaten Schicht einer anorganischen Verbindung versehen werden kann. Insbesondere liegt die Aufgabe darin, eine möglichst reine, geschlossene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht als abschließende Schicht auf die Oberfläche von Titandioxidpigment-Partikeln, die zuvor mit einer separaten, dichten  $\text{SiO}_2$ -Hülle versehen worden waren, aufzubringen.

**[0011]** Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Oberflächenbeschichtung von anorganischen Partikeln in einer wässrigen Suspension mit einer separaten, dichten Siliciumdioxidschicht und mindestens einer weiteren anorganischen Verbindung dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel nach Aufbringen der Siliciumdioxidschicht aus der Suspension abgetrennt, gewaschen, getrocknet und wärmebehandelt werden und anschließend erneut zu einer wässrigen Suspension angeteigt und mit mindestens einer weiteren anorganischen Verbindung beschichtet werden, wobei das Trocknen bei einer Temperatur von mehr als  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt und die Wärmebehandlung bei einer Temperatur von  $200\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $850\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt.

**[0012]** Weitere vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Beschreibung der Erfindung

**[0013]** Alle im Folgenden offenbarten Angaben bezüglich Größe in  $\mu\text{m}$  usw., Konzentration in Gew.-% oder Vol.-%, pH-Wert usw. sind so zu verstehen, dass alle Werte, die im Bereich der dem Fachmann bekannten jeweiligen Messgenauigkeit liegen, mit umfasst sind.

Im Rahmen der Erfindung werden unter Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder anderen Metalloxiden auch die jeweiligen wasserhaltigen Formen wie z.B. Hydroxide, Oxidhydrate etc. verstanden.

**[0014]** Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von einer wässrigen Suspension anorganischer Partikel. Bei den Partikeln handelt es sich beispielsweise um Titandioxid, Zirkonoxid, Eisenoxid und andere. Bevorzugt sind erfindungsgemäß Pigmentpartikel, insbesondere Titandioxidpigmentpartikel.

Die Titandioxidpigmentpartikel sind nach üblichen Verfahren hergestellt, beispielsweise dem Sulfatverfahren oder dem Chloridverfahren. Die mittlere Partikelgröße liegt üblicherweise im Bereich von  $0,2$  bis  $0,5\ \mu\text{m}$ .

Die unbehandelten Partikel werden zu einer wässrigen Suspension angeteigt und bevorzugt in einer Rührwerksmühle deagglomert, gegebenenfalls unter Zusatz eines üblichen Dispergiermittels.

Um eine dichte Siliciumdioxidhülle aufzubringen, wird die Suspension üblicherweise auf einen pH-Wert im Bereich von  $10$  bis  $12$  eingestellt, und anschließend wird eine alkalische Silikatlösung zugegeben. Anschließend wird der pH-Wert auf unter  $9$  abgesenkt und Siliciumdioxid gefällt. Entsprechende Verfahrensweisen sind beispielsweise in EP 1 771 519 B1 offenbart. Dem Fachmann sind diese Verfahren bekannt.

**[0015]** In einer besonderen Ausführung der Erfindung enthält die separate, dichte  $\text{SiO}_2$ -Hülle weitere Metallionen wie beispielsweise in EP 1 771 519 B1 oder WO 2007/085493 A2 beschrieben.

**[0016]** Nach Auffällung der separaten, dichten  $\text{SiO}_2$ -Hülle auf die Partikeloberfläche werden die Partikel erfindungsgemäß aus der Suspension abgetrennt und gewaschen.

Die aufgefällte Hülle enthält bevorzugt  $1,5$  bis  $6$  Gew.-%  $\text{SiO}_2$  bezogen auf Gesamtpartikel, insbesondere  $2$  bis  $4$  Gew.-%.

**[0017]** Die Partikel werden zunächst bei Temperaturen von mehr als  $100\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Nachfolgend werden die Partikel einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur zwischen  $200\text{ }^\circ\text{C}$  und  $850\text{ }^\circ\text{C}$  unterzogen. Als Aggregate eigenen sich beispielsweise übliche Apparate wie Sprühtrockner, Trockenschrank, Etagentrockner, Vibrations-Wirbelschicht-trockner, Muffelofen oder Drehrohrofen. Die Dauer der Wärmebehandlung variiert in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur und dem Apparat zwischen wenigen Minuten und mehreren Stunden.

Bevorzugt werden die Pigmentpartikel zunächst in einem Sprühtrockner getrocknet und anschließend in einem Etagentrockner oder Muffelofen wärmebehandelt.

**[0018]** Nachfolgend werden die Partikel erneut zu einer wässrigen Suspension angeteigt, deagglomert und mindestens eine Schicht einer anorganischen Verbindung durch Zugabe einer entsprechenden Salzlösung und Fällung der entsprechenden Verbindung auf die Partikeloberfläche nach bekannten Verfahren aufgebracht.

Bevorzugt enthalten die ausgewählten anorganischen Verbindungen Aluminium, Elemente der 2. Hauptgruppe oder der Nebengruppen oder Kombinationen davon. Geeignet sind beispielsweise die Elemente aus der Gruppe der Lanthaniden.

Insbesondere ist die weitere anorganische Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Oxide, Hydroxide, Carbonate, Phosphate und Sulfide oder Kombinationen davon.

In einer besonderen Ausführung der Erfindung handelt es sich um Aluminiumoxid.

Zur Fällung von Aluminiumoxid wird als Metallsalzlösung bevorzugt Natriumaluminat verwendet. Geeignet sind auch Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, etc. Bevorzugt wird  $1$  bis  $10$  Gew.-%, insbesondere  $2$  bis  $4$  Gew.-% Aluminiumsalzlösung gerechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und bezogen auf Gesamtpartikel, eingesetzt.

## EP 3 183 301 B1

**[0019]** Abschließend werden die Partikel in bekannter Weise aus der Suspension abgetrennt, gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls mikronisiert.

### Beispiele

5

**[0020]** Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele genauer beschrieben, ohne dass dadurch der Umfang der Erfindung eingeschränkt werden soll.

#### Vergleichsbeispiel 1

10

**[0021]** Eine wässrige Suspension von Titandioxid-Grundkörper (hergestellt nach dem Chloridverfahren) mit einer Konzentration von 450 g/L wurde in einer Sandmühle deagglomeriert und anschließend auf einen pH-Wert von 10 und eine Konzentration von 350 g/L  $\text{TiO}_2$  eingestellt. Anschließend wurde eine Natrium-Wasserglaslösung mit einer Konzentration von 100 g/L  $\text{SiO}_2$  in einer Menge von 2,8 Gew.-% gerechnet als  $\text{SiO}_2$  und bezogen auf  $\text{TiO}_2$ -Grundkörper innerhalb von 20 Minuten unter Rühren zugegeben. Nachfolgend wurde eine Lösung von Titanoychlorid mit einer Konzentration von 140 g/L  $\text{TiO}_2$  in einer Menge von 0,2 Gew.-% gerechnet als  $\text{TiO}_2$  und bezogen auf  $\text{TiO}_2$ -Grundkörper innerhalb von 60 Minuten unter Rühren hinzugegeben. Anschließend wurde HCl (Konzentration 345 g/L) innerhalb von 60 Minuten unter Rühren in einer Menge zugegeben, dass ein pH-Wert von 4 erreicht wurde, währenddessen sich eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf der Partikeloberfläche bildete.

15

20

Anschließend wurden Natriumaluminatlösung mit einer Konzentration von 260 g/L  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einer Menge von 2,3 Gew.-% gerechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und bezogen auf  $\text{TiO}_2$  sowie gleichzeitig HCl zugegeben, wobei der pH-Wert konstant bei etwa 4 blieb. Anschließend wurde Natriumaluminatlösung mit einer Konzentration von 260 g/L  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einer Menge von 0,2 Gew.-% gerechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und bezogen auf  $\text{TiO}_2$  zugegeben, so dass sich ein pH-Wert von etwa 5,7 einstellte.

25

Nachfolgend wurde der Feststoff durch Filtration abgetrennt, 3 Stunden mit kaltem VE-Wasser gewaschen und 16 Stunden bei 160°C getrocknet. Abschließend wurden die Partikel unter Zugabe von Trimethylolpropan (TMP) in einer Dampfstrahlmühle mikronisiert.

Die Partikel wurden unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht und ein 30 nm langer EDX-Linienscan senkrecht zur Partikeloberfläche durch Partikelkern und Partikelbeschichtung aufgenommen (Figur 1).

30

#### Vergleichsbeispiel 2

**[0022]** Wie das Vergleichsbeispiel 1 mit dem Unterschied, dass zwischen der  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung folgende Verfahrensschritte eingeschoben wurden:

Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und 3 Stunden mit kaltem VE-Wasser gewaschen. Die erzeugte Filterpaste wurde bei einer Temperatur von 160°C sprühgetrocknet.

35

Die sprühgetrocknete Filterpaste wurde anschließend erneut zu einer wässrigen Suspension mit 450 g/L Feststoff angeteigt und in einer Rührwerksmühle (PM5 mit Ottawasand 20/30) mit einem Durchsatz von 10 kg/h und ohne pH-Werteinstellung und ohne Dispergiermittelzugabe deagglomeriert.

Nachfolgend wurde die  $\text{TiO}_2$ -Suspension erneut auf 350 g/L  $\text{TiO}_2$  verdünnt und auf einen pH-Wert von 4 eingestellt.

40

Anschließend wurde mit der Zugabe der Natriumaluminatlösung fortgefahren.

#### Beispiel 1

**[0023]** Wie Vergleichsbeispiel 2 mit dem Unterschied, dass nach der Sprühtrocknung zusätzlich eine zweistündige Wärmebehandlung bei 400°C erfolgte.

45

#### Beispiel 2

**[0024]** Wie Vergleichsbeispiel 2 mit dem Unterschied, dass nach der Sprühtrocknung zusätzlich eine einstündige Wärmebehandlung bei 800°C erfolgte.

50

#### Beispiel 3

**[0025]** Wie Vergleichsbeispiel 2 mit dem Unterschied, dass nach der Sprühtrocknung zusätzlich eine vierstündige Wärmebehandlung bei 800°C erfolgte.

55

Beispielprobe 4 wurde unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht und ein 30 nm langer EDX-Linienscan senkrecht zur Oberfläche durch Partikelkern und Partikelbeschichtung aufgenommen (Figur 2).

## Testung

**[0026]** Die hergestellten Pigmentproben wurden bezüglich Aufhellvermögen (TS), mittlere Partikelgröße ( $d_{50}$ ), Säurelöslichkeit und isoelektrischem Punkt (IEP) getestet. Die entsprechenden Werte sind in der Tabelle angegeben.

5

Tabelle:

Probe	Behandlung	TS	$d_{50}$	Säurelöslichkeit	IEP
Vergleichsbeispiel 1	---	98	0,33 $\mu\text{m}$	13 Gew.-%	8,1
Vergleichsbeispiel 2	nur Trocknung	102	0,30 $\mu\text{m}$	13 Gew.-%	8,5
Beispiel 1	400°C, 2 h	101	0,32 $\mu\text{m}$	4 Gew.-%	8,8
Beispiel 2	800°C, 1 h	103	0,31 $\mu\text{m}$	3 Gew.-%	8,7
Beispiel 3	800°C, 4 h	101	0,32 $\mu\text{m}$	2 Gew.-%	8,8

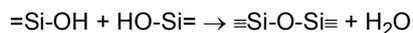
10

**[0027]** Die Testergebnisse (Tabelle) zeigen, dass durch die Trocknung und mit zunehmender Temperatur bzw. Dauer der Wärmebehandlung die Säurelöslichkeit des erfindungsgemäß behandelten Pigments deutlich abnimmt. Parallel verschiebt sich der isoelektrische Punkt (IEP) zu höheren pH-Werten, wodurch die Dispergierbarkeit der Partikel verbessert wird. Gleichzeitig bewirkt die Wärmebehandlung eine Verbesserung des Aufhellvermögens (TS) unter Erhalt der mittleren Partikelgröße.

15

**[0028]** Es wird vermutet, dass durch die Wärmebehandlung die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche der dichten  $\text{SiO}_2$ -Hülle nach folgender Gleichung weitgehend entfernt werden.

20



**[0029]** Durch das Verdampfen des Wassers bei der Wärmebehandlung wird die Kondensation der Oberflächen-Silanolgruppen ( $=\text{Si-OH}$ ) vervollständigt und die  $\text{SiO}_2$ -Hülle verdichtet. Die Säurelöslichkeit sinkt. Durch die Verdichtung der  $\text{SiO}_2$ -Hülle vor der abschließenden Aluminium-Fällung wird verhindert, dass sich eine Mischschicht von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildet. Stattdessen werden die mit  $\text{SiO}_2$  umhüllten Partikel von einer dichten, weitgehend geschlossenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht umhüllt. Durch die Ausbildung der geschlossenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht verschiebt sich der isoelektrische Punkt zu höheren pH-Werten und führt damit zu einer verbesserten Dispergierbarkeit.

25

30

**[0030]** Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen mit dem EDX-Linienscan zeigen deutlich, dass die herkömmliche Verfahrensweise zu einer äußeren  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischschicht führt (Fig. 1: Vergleichsbeispiel), während die erfindungsgemäße Verfahrensweise zu einer weitgehend reinen äußeren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht führt (Fig. 2: Beispiel 4).

### 35 Testmethoden

#### Aufhellvermögen (TS)

**[0031]** Das Aufhellvermögen wurde mit dem MAB-Test gemessen. Dabei wird das zu untersuchende Pigment auf einer Farbenscheibmaschine (Automatic Muller) in eine

40

### Patentansprüche

45 **1.** Verfahren zur Oberflächenbeschichtung von anorganischen Partikeln in einer wässrigen Suspension mit einer separaten, dichten Siliciumdioxidschicht und mindestens einer weiteren anorganischen Verbindung umfassend die Schritte:

50 Aufbringen der Siliciumdioxidschicht,  
Abtrennen der Partikel aus der Suspension,  
Waschen, Trocknen und Wärmebehandeln der Partikel,  
erneutes Anteigen der Partikel zu einer wässrigen Suspension und Beschichten mit mindestens einer weiteren anorganischen Verbindung, **dadurch gekennzeichnet, dass**  
das Trocknen bei einer Temperatur von mehr als 100 °C erfolgt und  
55 das Wärmebehandeln bei einer Temperatur von 200 °C bis 850 °C erfolgt.

**2.** Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, dass**

die anorganischen Partikel Pigmentpartikel sind.

3. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2 **dadurch gekennzeichnet, dass**

die anorganischen Partikel Titandioxidpigment-Partikel sind.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 **dadurch gekennzeichnet, dass**

die mindestens eine weitere anorganische Verbindung Aluminium, Elemente aus der 2. Hauptgruppe oder den Nebengruppen einzeln oder Kombinationen davon enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4 **dadurch gekennzeichnet, dass**

die mindestens eine weitere anorganische Verbindung Elemente aus der Gruppe der Lanthaniden enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 **dadurch gekennzeichnet, dass**

die mindestens eine weitere anorganische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Oxide, Hydroxide, Carbonate, Phosphate und Sulfide oder Kombinationen davon.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 **dadurch gekennzeichnet, dass**

die mindestens eine weitere anorganische Verbindung Aluminiumoxid ist.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 **dadurch gekennzeichnet, dass**

die Wärmebehandlung in einem Sprühtrockner, Etagentrockner, Vibrations-Wirbelschichttrockner, Muffelofen oder Drehrohrofen stattfindet.

## Claims

1. Method for coating the surface of inorganic particles in an aqueous suspension with a separate, dense layer of silicon dioxide and at least one further inorganic compound, comprising the steps of:

applying a silicon dioxide layer;  
separating the particles from the suspension,  
washing, drying, and heat treating the particles,  
subsequently creating a second aqueous suspension of the particles and coating the particles with at least one further inorganic compound layer,

**characterized in, that**

drying is carried out at a temperature of more than 100 °C and  
heat treating is carried out at a temperature of from 200 °C to 850 °C.

2. Method according to claim 1, **characterized in, that** the inorganic particles are pigment particles.

3. Method according to claim 1 or 2, **characterized in, that** the inorganic particles are titanium dioxide pigment particles.

4. Method according to one of the claims 1 to 3, **characterized in, that** the at least one further inorganic compound comprises aluminum, an alkali earth metal or an element of the sub group or a combination thereof.

5. Method according to claim 4, **characterized in, that** the at least one further inorganic compound is a compound of an element selected from the lanthanide series.

6. Method according to one of the claims 1 to 5, **characterized in, that** the at least one further inorganic compound is selected from the group consisting of oxides, hydroxides, carbonates, phosphates, sulfides, and combinations thereof.

7. Method according to one of the claims 1 to 6, **characterized in, that** the at least one further inorganic compound

is aluminum oxide.

8. Method according to one of the claims 1 to 7, **characterized in, that** the heat treatment is carried out in a spray drier, plate drier, vibrating fluidized-bed drier, muffle furnace or rotary kiln.

5

### Revendications

1. Procédé de revêtement de surface de particules inorganiques dans une suspension aqueuse avec une couche de dioxyde de silicium dense séparée et au moins un autre composé inorganique, comprenant les étapes :

10

d'application de la couche de dioxyde de silicium,  
de séparation des particules de la suspension,  
de lavage, séchage et traitement thermique des particules,  
de nouvelle préparation des particules en une suspension aqueuse et de revêtement avec au moins un autre composé inorganique, **caractérisé en ce que** le séchage est effectué à une température supérieure à 100 °C et le traitement thermique est effectué à une température de 200 °C à 850 °C.

15

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les particules inorganiques sont des particules de pigment.

20

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, **caractérisé en ce que** les particules inorganiques sont des particules de pigment de dioxyde de titane.

25

4. Procédé selon l'une quelconque ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'au moins un autre composé inorganique contient de l'aluminium, des éléments issus du 2<sup>e</sup> groupe principal ou des groupes secondaires individuellement ou des combinaisons de ceux-ci.

30

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** l'au moins un autre composé inorganique contient des éléments issus du groupe des lanthanides.

35

6. Procédé selon l'une quelconque ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'au moins un autre composé inorganique est choisi parmi le groupe des oxydes, des hydroxydes, des carbonates, des phosphates et des sulfures ou des combinaisons de ceux-ci.

35

7. Procédé selon l'une quelconque ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que**

40

l'au moins un autre composé inorganique est de l'oxyde d'aluminium.

8. Procédé selon l'une quelconque ou plusieurs des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que**

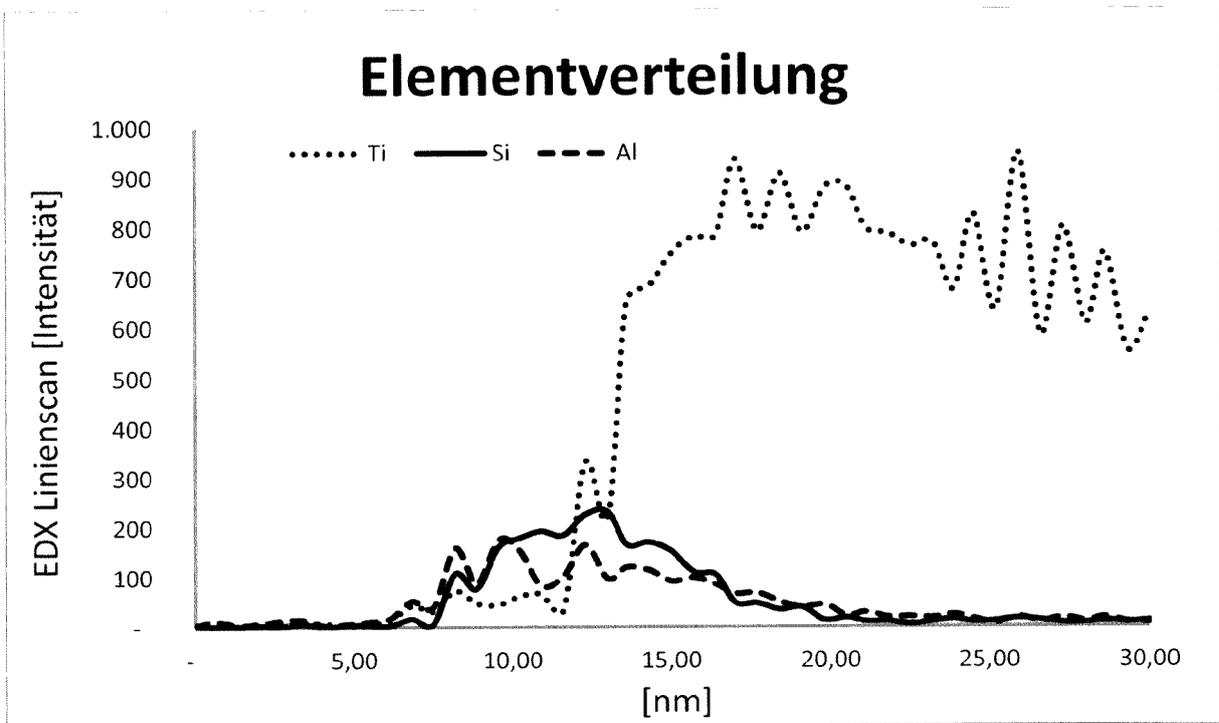
45

le traitement thermique a lieu dans un séchoir par pulvérisation, un séchoir à étages, un séchoir à lit fluidisé par vibrations, un four à moufle ou un four rotatif.

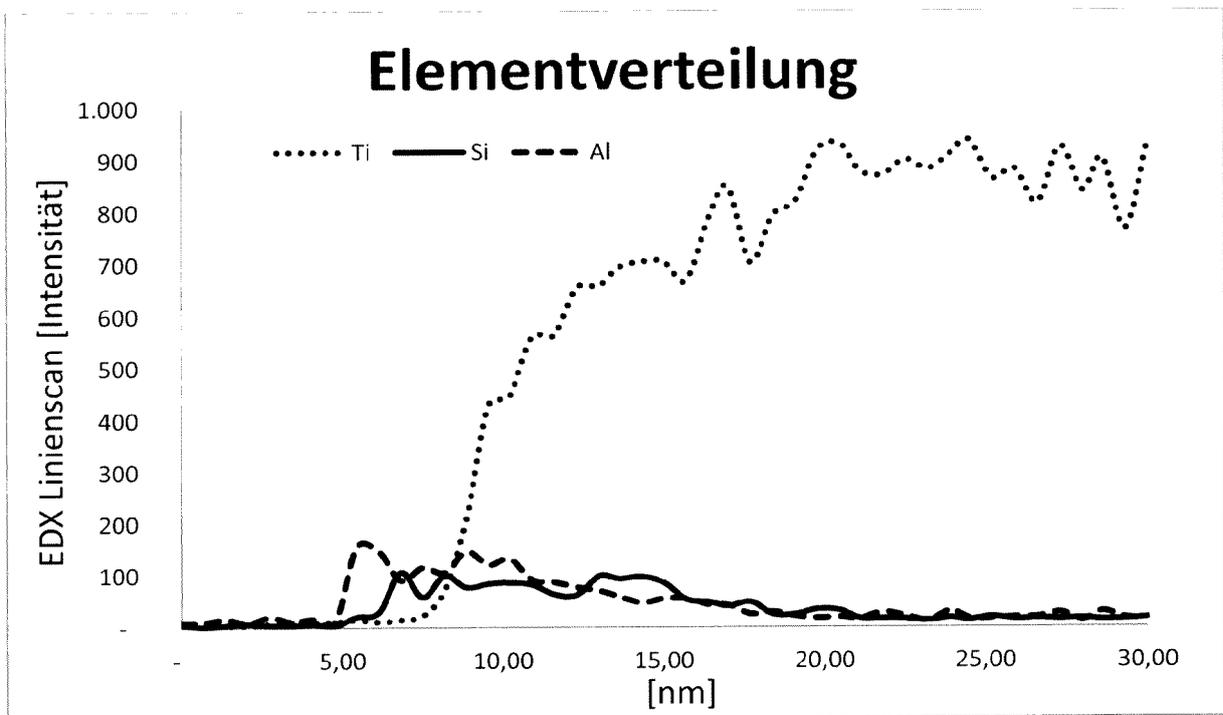
50

55

Figur 1



Figur 2



## EP 3 183 301 B1

### IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

#### In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2006012950 A1 [0003]
- GB 969352 A [0003]
- US 3650793 A [0004]
- JP 20020005513 B [0005]
- DE 1467492 [0006]
- EP 1771519 B1 [0014] [0015]
- WO 2007085493 A2 [0015]